



MD 2250 F1 2003.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2250** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) **Int. Cl.⁷**: A 01 C 21/00, 3/00

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2002 0169 (22) Data depozit: 2002.07.01	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.09.30, BOPI nr. 9/2003
(71) Solicitanți: INSTITUTUL NAȚIONAL DE ECOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD (72) Inventatori: SANDU Maria, MD; LUPAȘCU Tudor, MD; SERGENTU Efim, MD; SPĂȚARU Petru, MD; ROPOT Valeriu, MD; MOȘANU Elena, MD (73) Titulari: INSTITUTUL NAȚIONAL DE ECOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de fertilizare a solului cu îngrășămintă de azot amoniacal**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la agricultură, în particular la un procedeu de fertilizare a solului cu îngrășămintă de azot amoniacal și poate fi utilizată în scopul diminuării sărăcirii chimice a solului.

Procedeu, conform invenției, include introducerea în sol a unui amestec de îngrășămintă de azot amoniacal și îngrășămintă de fosfor având

raportul de masă al componentelor $N:P_2O_5$ de 1:0,3...5,1.
5 Rezultatul invenției constă în reducerea spălării calciului și magneziului din sol și acumulării excesive a ionilor de calciu și magneziu în apele naturale.

Revendicări: 1

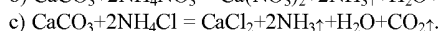
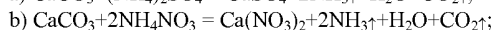
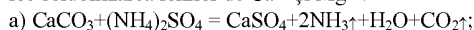
MD 2250 F1 2003.09.30

3

Descriere:

Invenția se referă la agricultură, în particular la un procedeu de fertilizare a solului cu îngrășăminte de azot amoniacal și poate fi aplicată în scopul diminuării sărăcirii chimice a solului.

Chimismul fenomenului constă în acțiunea sărurilor de amoniu cu carbonații de calciu și magneziu la care are loc solubilizarea ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} :



Bioxidul de carbon format în urma acestor reacții, intensifică procesul de dizolvare a carbonaților de calciu și magneziu, prin transformarea acestora în hidrogenocarburi, care sunt bine solubile în apă, conform ecuațiilor reacțiilor: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

În literatura referitoare la recomandările privind utilizarea îngrășămintelor chimice, și anume la un procedeu de restituire a elementelor de nutriție, se atestă scăderea potențialului de fertilizare și pierderea de elemente nutritive (inclusiv calciu și magneziu) ale solului la folosirea metodelor tradiționale de susținere a fertilității solului. Este cunoscut un procedeu de fertilizare a solului care include tratarea solului cu ghips, moloz de piatră, var [1]. Totuși acest procedeu poartă un caracter temporar și nu oprește procesul de spălare masivă a calciului și magneziului din sol.

Problema constă în minimalizarea spălării calciului și magneziului din sol în procesul fertilizării solurilor cu îngrășăminte de azot amoniacal.

Problema se rezolvă prin aceea că se propune un procedeu de fertilizare a solurilor cu îngrășăminte de azot amoniacal, care prevede introducerea în sol a unui amestec de îngrășăminte de azot amoniacal și îngrășăminte de fosfor având următorul raport de masă: $\text{N:P}_2\text{O}_5$ de 1:(0,3...5,1).

Rezultatul invenției constă în reducerea spălării calciului și magneziului din sol, în păstrarea fertilității naturale a solului și în minimizarea acumulării excesive a ionilor de calciu și magneziu în apele naturale la fertilizarea solului cu îngrășăminte de azot.

Pentru a elucida mecanismul de degradare chimică s-au efectuat în prealabil experiențe de laborator, care modelează și explică fenomenul de levigare a calciului în scopul argumentării științifice a invenției revendicate. Exemple de modelare a solubilizării s-au efectuat utilizând carbonatul de calciu, având în vedere că acest compus reprezintă una dintre componentele principale ale solului.

Exemplul 1

O cantitate de 5 g de CaCO_3 a fost contactată prin agitare cu soluții de diferite concentrații de sulfat de amoniu (10; 100; 1000 mg/dm^3) în condiții naturale de lumină și întuneric. Pentru a exclude influența mediului acid, provocat de sarea de amoniu în soluție apoasă, aceste soluții au fost aduse la pH 7,5...7,6 pe tot parcursul experiențelor descrise în continuare. Concentrația ionilor de calciu a fost determinată în ziua a 2, 3, 5, 10, 20, 30 și 50-a de la începutul experienței. În tabelul 1 este prezentată dependența concentrației ionilor de calciu solubilizat de concentrația sulfatului de amoniu din soluție pe parcursul timpului indicat.

Experiența relevă creșterea concentrației ionilor de Ca^{2+} și acumularea lor permanentă în soluție. În același mod are loc dizolvarea calciului și magneziului din rocă și degradarea compoziției minerale a apelor de contact prin creșterea puternică a durtății lor.

Tabelul 1

Carbonatul	Concentrația (NH_4) ₂ SO ₄ , mg/dm ³	Timpul de contact, zile					
		2	3	5	10	20	30
		Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³					
CaCO ₃ (1g/100 ml soluție)	10	11	12	16	20	36	44
	100	14	15	18	26	62	110
	1000	166	173	180	340	480	904

Pentru a studia influența anturajului ionic, în procesul de spălare a carbonaților s-au efectuat experiențe cu diferite săruri de amoniu.

Exemplul 2

O cantitate de 5 g de CaCO_3 a fost contactată prin agitare cu 500 ml soluții de diferite săruri de amoniu cu concentrația de 1000 mg/dm^3 în condiții naturale de lumină și întuneric. Concentrația ionilor de calciu a fost determinată la aceeași oră în ziua a 2, 3, 5, 10, 20, 30-a de la începutul experienței.

Rezultatele acestei experiențe denotă creșterea concentrației ionilor de Ca^{2+} în soluție. Excepție prezintă fluorura și fosfatul de amoniu (tab. 2).

Fluorul este nociv și compușii lui nu pot fi utilizați pentru susținerea fertilității solului, pe când fosforul este un element de nutriție.

MD 2250 F1 2003.09.30

4

Tabelul 2

Sarea de amoniu (1000 mg/dm ³)		Timpul de contact, zile					
		2	3	5	10	20	30
		Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³					
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	60	166	180	340	480	904
2	NH ₄ NO ₃	46	83	162	295	406	839
3	NH ₄ Cl	70	88	150	208	297	418
4	NH ₄ CNS	18	24	39	81	120	158
5	NH ₄ Br	72	94	142	213	309	433
6	NH ₄ J	40	53	123	260	288	372
7	NH ₄ F	0,3	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6
8	CH ₃ COO NH ₄	40	56	162	184	228	389
9	Citrat de amoniu	120	141	246	380	587	1159
10	(NH ₄) ₃ PO ₄	0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4

Experiențe asemănătoare au fost efectuate și cu soluri.

Exemple de realizare a invenției

- 5 *Exemplul 1.* O cantitate de 100 g de sol (cernoziom argilos) a fost amestecată prin agitare cu soluție de sulfat de amoniu de diferită concentrație (10; 100; 1000 mg/dm³ NH₄⁺) în condiții naturale de lumină și întuneric. Pentru a exclude influența mediului acid, provocat de sarea de amoniu în soluție apoasă, aceste soluții au fost aduse la pH 7,5...7,6 pe tot parcursul experiențelor descrise. Paralel a fost experimentată proba cu apă distilată (martor). Concentrația ionilor de calciu în soluții și sol a fost determinată în ziua a 2, 5, 10, 20, 30-a de la începutul experienței (tab. 3). Ca rezultat al acestui studiu s-a relevat că conținutul ionilor de calciu în soluțiile de sulfat de amoniu crește în timp, iar în apa distilată rămâne constant (15,5...16,0 mg/dm³). După 20 de zile cernoziomul contactat cu soluția de 1000 mg/dm³ ioni de amoniu, pierde 99% din calciul conținut sub formă de carbonați.
- 10

Tabelul 3

Soluțiile sulfatului de amoniu	Timpul de contact, zile				
	2	5	10	20	30
	Concentrația ionilor de calciu în soluții, mg/dm ³				
10 mg/dm ³ NH ₄ ⁺	28	38	64	103	156
100 mg/dm ³ NH ₄ ⁺	81	119	203	294	341
1000 mg/dm ³ NH ₄ ⁺	162	408	573	632	636
Martor	15,5...16,0				

- 15 Analiza datelor din tab. 3 relevă că utilizarea compușilor ce conțin amoniac și ioni de amoniu în agricultură provoacă fenomenul de degradare chimică a solului și creșterea durtății apelor freatice și/sau apelor de suprafață. Pentru a găsi varianta admisibilă de excludere sau reducere la minim a fenomenului negativ menționat s-a realizat o experiență asemănătoare, lărgind lista cu potențiali fertilizatori de azot (tab. 4).
- 20 *Exemplul 2.* O cantitate de 100 g de sol (cernoziom argilos) a fost contactată prin agitare cu 500 ml soluție de diferite îngrășăminte cu azot, de aceeași concentrație (1000 mg/dm³) în condiții naturale de lumină și întuneric. Concentrația ionilor de calciu a fost determinată concomitent în soluții și sol în ziua a 2, 5, 10, 20, 30-a de la începutul experienței.
- 25 Ca rezultat al acestui studiu s-a reliefat că concentrația ionilor de calciu în soluția ce conține ioni de amoniu crește. În soluțiile nitrailor de sodiu și potasiu, a fosfaților de amoniu, ureei, precum și în apa distilată (martor) acest indice rămâne pe parcursul experienței practic neschimbat (cca 16 mg/dm³ Ca² (tab. 4)).

Tabelul 4

Soluția	Timpul contactării, zile				
	2	3	5	10	20
	Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³				
(NH ₄) ₂ SO ₄	162	408	573	632	636
NH ₄ NO ₃	151	412	559	640	651
NaNO ₃	16,1	16,0	16,3	16,0	15,6
KNO ₃	15,8	16,0	15,9	16,0	16,0
(NH ₄) ₃ PO ₄	16,3	16,0	15,5	16,5	16,3
(NH ₄) ₂ KPO ₄	16,0	16,0	16,2	15,7	16,0
NH ₄ (Na) ₂ PO ₄	15,7	16,2	16,0	16,0	16,0
NH ₄ H ₂ PO ₄	16,0	16,0	15,6	16,3	16,0
uree	15,4	16,0	16,0	16,3	16,0
Martor	15,5	16,0	16,2	15,8	16,5

MD 2250 F1 2003.09.30

5

Exemplul 3. O cantitate de 100 g de sol (cernoziom argilos) a fost contactată cu soluții de sulfat de amoniu (10, 100, 1000 mg/dm³) și adaos de fosfat de potasiu la 20°C prin agitare continuă timp de 50 zile. Concentrația ionilor de calciu în soluții a fost determinată în ziua a 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50-a de la începutul experienței la aceeași oră (tab. 5, 6, 7).

Tabelul 5

Soluția NH ₄ ⁺ (N)	Concentrația PO ₄ ³⁻ (P ₂ O ₅), mg/dm ³	Timpul de contact, zile						
		2	3	5	10	20	30	50
		Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³ (20°C)						
10,0 mg/dm ³	3,0	16,1	16,0	16,0	16,2	16,5	16,9	18,3
	10,0	15,8	16,0	16,3	16,0	16,2	16,2	16,2
	25,0	16,3	16,0	16,0	16,3	16,0	16,0	16,0
	51,0	16,0	16,2	16,0	16,3	15,6	15,6	16,0

S-a constatat că în toate soluțiile conținutul ionilor de Ca²⁺ nu a depășit valoarea de 17,0 mg/dm³ cu excepția datelor din ziua a 30 și 50-a la probele cu o cantitate minimă de fosfor în comparație cu azotul. Rezultatul invenției constă în minimizarea pierderilor conținutului de carbonat de calciu și magneziu în sol prin utilizarea îngrășămintelor ce conțin azot amoniacal într-o combinație, care nu provoacă pierderi de Ca²⁺ și Mg²⁺ în sol, precum și a degradării compoziției minerale a apelor freatice și de suprafață.

Tabelul 6

Soluția NH ₄ ⁺ (N)	Concentrația PO ₄ ³⁻ (P ₂ O ₅), mg/dm ³	Timpul de contact, zile						
		2	3	5	10	20	30	50
		Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³ (20°C)						
100 mg/dm ³	30	16,1	16,0	16,0	16,7	16,7	17,0	18,5
	100	15,8	16,0	16,3	16,0	16,2	16,2	16,2
	250	16,3	16,0	16,0	16,3	16,0	16,0	16,0
	510	16,0	16,2	16,0	16,3	15,6	15,6	16,0

Tabelul 7

Soluția NH ₄ ⁺ (N)	Concentrația PO ₄ ³⁻ (P ₂ O ₅), mg/dm ³	Timpul de contact, zile						
		2	3	5	10	20	30	50
		Concentrația ionilor de calciu, mg/dm ³ (20°C)						
1000 mg/dm ³	300	16,1	16,0	16,0	15,7	17,3	18,9	19,3
	1000	15,8	16,0	16,3	16,0	16,2	16,2	16,2
	2500	16,3	16,0	16,0	16,3	16,0	16,0	16,0
	5100	16,0	16,2	16,0	16,3	16,6	15,6	16,0

După cum rezultă din datele obținute procedeul propus permite de a diminua considerabil degradarea chimică a solului și a calității apelor freatice.

MD 2250 F1 2003.09.30

6

(57) Revendicare:

5 Procedeu de fertilizare a solului cu îngrășăminte de azot amoniacal care include introducerea în sol a unui amestec de îngrășăminte de azot amoniacal și îngrășăminte de fosfor având raportul de masă al componentelor N:P₂O₅ de 1:0,3...5,1.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Iacob Borza. Ameliorarea și protecția solurilor. Mirton, Timișoara, 1997, p. 131

Șef-adjunct

Direcție Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

GUȘAN Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0169	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2002.07.01	(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: 32) data : 33) țara : (51) ⁷ : A 01 C 21/00, 3/00 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de diminuare a alterării chimice a solului și a degradării calității apelor freatice și de suprafață la fertilizarea solurilor cu îngrășămintă de azot amoniacal (71) Solicitantul : INSTITUTUL NAȚIONAL de ECOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : fertilizare, fertilizator de azot amoniacal, spălarea solului	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))	
MD 1993 – 2002 EA 1996 – 2002 SU 1970 – 2001	
Int. Cl. ⁷ A 01 C 21/00, 3/00	
II. Documente considerate ca relevante	
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente
A	Iacob Borza. Ameliorarea și protecția solurilor. Mirton, Timoșoara, 1997, p.131
Numărul revendicării vizate	
1	
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II	
☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează	
* categoriile speciale ale documentelor consultate:	
A - document care definește stadiul anterior general	T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 17.04.2003	
Examinatorul Ala Gușan	

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4